

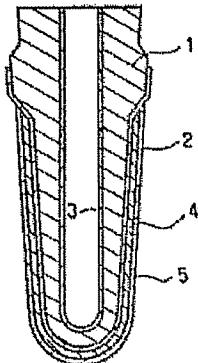
OXYGEN CONCENTRATION DETECTOR**Publication number:** JP63019549**Publication date:** 1988-01-27**Inventor:** SANO HIROMI; HOTTA TAIDO; SUZUKI MASATOSHI;
SATSUMA KOUZOU; HASEGAWA HIDEO; KIMURA
MAREO**Applicant:** NIPPON DENSO CO; TOYOTA CENTRAL RES & DEV**Classification:**- international: **G01N27/409; G01N27/409; (IPC1-7): G01N27/58**

- European:

Application number: JP19860164939 19860714**Priority number(s):** JP19860164939 19860714[Report a data error here](#)**Abstract of JP63019549**

PURPOSE: To suppress the degradation of responsiveness by forming a porous film contg. a metal oxide of perovskite type crystal structure having catalyst activity and alkaline earth carbonate on the surface of an electrode layer on an exhaust combustion gas side.

CONSTITUTION: A solid electrolyte element 1 consisting of the oxygen ion conductive metal oxide consists of a densely sintered body formed by solutionizing, for example, 30-3mol% bivalent or trivalent metal oxide with 70-97mol% metal oxide such as ZrO₂ or CeO₂. Pt is stuck by a method such as vapor deposition as a porous electrode layer 2 on the outside peripheral face of the element 1 on the side where the element is exposed to the exhaust combustion gas. A porous electrode layer 3 stuck with 9t is provided on the inside peripheral face to be exposed with oxygen reference gas by a method of paste-baking, etc. Al₂O₃ or the like is further stuck by a plasma thermal spraying method or the like as a porous protective film on the electrode layer 2. The porous film contg. the metal oxide having the perovskite type crystal structure and the alkaline earth carbonate is further formed on the protective film 4 by which the degradation of the responsiveness is suppressed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-19549

⑤Int.Cl.⁴
 G 01 N 27/58

識別記号 庁内整理番号
 B-7363-2G

④公開 昭和63年(1988)1月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④発明の名称 酸素濃度検出器

②特 願 昭61-164939
 ②出 願 昭61(1986)7月14日

⑦発明者 佐野 博美 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
 ⑦発明者 堀田 泰道 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
 ⑦発明者 鈴木 雅寿 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
 ⑦発明者 堀田 耕三 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 ⑦出願人 日本電装株式会社 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 ⑦出願人 株式会社豊田中央研究 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
 ⑦代理人 弁理士 岡部 隆

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

酸素濃度検出器

2. 特許請求の範囲

(1)酸素イオン伝導性金属酸化物より成る固体電解質子と、該素子の一方の側の酸素標準ガスと接觸する表面に設けた多孔性電極層と、前記素子の他方の側の燃焼排気ガスと接觸する表面に設けた多孔性電極層と、該排気ガス側の電極層の表面に形成され、触媒活性を有したペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物およびアルカリ土類炭酸塩を含む多孔性被膜とを包含したことを特徴とする酸素濃度検出器。

(2)前記ペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物は、化学式が $La_{1-x}Sr_xMO_3$ であり、式中 x は 0.1 ないし 0.5 であって、M は、Co, Ni, Mn より選ばれた少なくとも一種であり、前記アルカリ土類炭酸塩は $SrCO_3$ であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項記載の酸素濃度検出器。

(3)前記ペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物は化学式 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_0.8$ であり、前記 $SrCO_3$ は $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_0.8$ に対し 10 wt% 添加されていることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の酸素濃度検出器。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は例えば、自動車内燃機関の空燃比制御のために用いられる酸素濃度検出器に関するものである。

〔従来の技術〕

従来公知のこの種のものとしては、例えば特開昭53-30386号公報に記載されているごとく、酸素イオン伝導性金属酸化物より固体電解質子の排気ガス側の電極層の表面にマグネシアア

ルミナスピネル等の金属酸化物より成る多孔性保護層を形成し、該保護層により上記電極層を排気ガスに対し保護する構成の酸素濃度検出器がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のものでは自動車内燃機関に使用した場合、燃料であるガソリン中に含まれる鉛、あるいは内燃機関の潤滑油中に含まれるイオウが排気ガス中に残存しているため、該鉛、イオウが上記保護層の多孔部を通って排気ガス側電極層に到達しやすい。

排気ガス側の電極層は白金等の触媒金属で構成されており、上記鉛、イオウがこの電極層と反応して電極層を構成する白金粒子が凝集し触媒活性が低下するという問題を有している。

また、排気ガス中の未燃焼炭化水素、一酸化炭素が上記電極層の触媒作用によりカーボンを生成し、これが電極層の白金と反応してグラファイト化し電極層の剥離の原因となるという問題を有している。

〔発明の効果〕

このように、本発明によれば、排気ガス中の成分为電極層と反応することによる電極層の劣化を防止することができ、従って従来に比べて応答性の低下を抑えることが可能となる。

〔実施例〕

以下本発明を具体的実施例により詳細に説明する。

第1図において、1は酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子で、 ZrO_2 、 CeO_2 等の金属酸化物70～97モル%に2価又は3価の金属酸化物を30～3モル%固溶させた緻密な焼結体である。この素子1の燃焼排気ガスにさらされる側の外周面には多孔性電極層2として Pt を蒸着、ペースト焼付、無電解メッキ等の方法で付着させてある。また酸素標準ガスにさらされる内周面には、ペースト焼付、無電解メッキ等の方法で同様に Pt を付着させた多孔性電極層3を設けてある。さらに、電極層2上には、多孔性保護

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記の諸問題を解決しようとするものであって、燃焼排気ガス側の電極層の表面に、触媒活性を有したペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物とアルカリ土類炭酸塩とを包含して構成した多孔性被膜を形成したものである。

〔作用〕

本発明によれば、上記多孔性被膜のペロブスカイト型結晶構造を有した金属酸化物およびアルカリ土類炭酸塩が燃焼排気ガス中の鉛、イオウと反応し、鉛を固溶したペロブスカイト金属酸化物を形成し、また硫酸塩を形成する。この結果、鉛、イオウは上記被膜で捕捉される。

また、上記被膜のペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物の触媒活性によって、炭化水素、一酸化炭素の不均化反応が生じにくいため、カーボンの析出が抑制され、従ってカーボンと電極層との反応が防止されるのである。

被膜4が電極保護の目的で Al_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の耐熱性金属酸化物をプラズマ溶射法等により付着させてある。さらに保護被膜4上には発明の最も重要なペロブスカイト型結晶構造を有する金属酸化物例えは $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 、 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ 等をスラリー化し、塗布した多孔性被膜5を付着させてある。保護被膜4は公知の技術であるため説明を省くが、本発明の被膜5についてより詳細に説明する。

本発明のペロブスカイト型金属酸化物は、例えは $Co_3(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $La_3(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ 、 $Sr_3(NO_3)_2$ を水に溶かし混合水溶液を準備する。この水溶液に過剰量の Na_2CO_3 を加えた水溶液を少しづつ滴下させて共沈物を得る。この時、 $Co_3(OH)_6$ 、 $La_3(OH)_6$ 、 $SrCO_3$ の共沈物が得られるため、この共沈物を浮遊しよく洗浄する。次に、この共沈物を真空凍結乾燥させ、600～900℃程度の温度で仮焼成し粉砕後、さらに800～900℃程度で焼成し、 $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ の粉末を得る。この粉末に対して

10 wt%のアルカリ土類炭酸塩である SrCO_3 を混合し、この混合粉末をアルミニナゾル、硝酸アルミニウム又は硝酸ランタンを添加した水に溶かし泥漿化し、厚さ 1.0 ~ 3.0 μ 程度上記の被膜 4 の表面に塗布する。その後乾燥し、700 ~ 800 °C 程度で焼付て被膜とする。

次に、耐久実験結果について説明をする。

6 気筒 2.8 ℥ のエンジンを用いて、これを 4300 r.p.m で運転し、検出器温度 750 °C、空燃比 (A/F) 1.2、ガソリン中の Pb 量 1.00 mg/U.S.G の劣化加速条件にて 400 時間まで実施した。この耐久条件後、6 気筒 2.8 ℥ のエンジンを用い 1500 r.p.m で運転し、検出器温度 400 °C、空燃比を 1.0.9 → 1.1 に変化させた際の応答時間を第 2 図に、また内部抵抗を第 3 図に示す。なお、第 2 図中、従来例は本発明の被膜 5 を備えないものである。第 2 図からわかるように、本発明は応答性が極めて安定しており、初期値を 400 H 後も維持している。ここで従来の 200 時間までの応答性低下は、Pb もしくはエンジンオイ

ル中の S、排気ガス中の HC もしくは C が Pb 電極層と反応し凝集が進行することによる一見ガス応答性が速くなることによる。しかし電極層の劣化は進んでいるため、内部抵抗が増加している。しかし、200 時間以後はさらに凝集による劣化が進行し、電極層の触媒活性機能が低下すること、付着物 (Pb, P, S, Ca, Zn 等の化合物) の堆積による電極層の保護被膜の目詰まり等により応答性が遅くなることをあらわしている。一方、本発明のものは、電極層が Pb, S, HC, C 等と反応するのをペロブスカイト型金属酸化物により防止される。また、このペロブスカイト型金属酸化物より成る被膜は前記の保護被膜 4 より 1 オーダー大きい細孔容積を有しているため、この保護被膜 4 の目詰りを生じることなく、ガス拡散を阻害することもない。

次に、前記被膜 5 にアルカリ土類炭酸塩が含まれていることによる効果を説明する。検出器の構成は前述したとおりであり、被膜の構成としては化学式の $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{CO}_3$ のペロブスカイ

ト型結晶構造の金属酸化物とこれに対し 10 wt% の SrCO_3 を含むものである。

また、上記の SrCO_3 を含まない上記化学式ペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物で構成した被膜を備えた検出器を比較例として用意した。耐久条件は次のようにある。即ち、2.6 ℥ 6 気筒エンジンを 1600 r.p.m で理論空燃比で運転し、検出器温度 850 °C で 50 時間まで実施した。使用したガソリンは 1.2 mg/ℓ の Pb を含むものである。

結果を第 1 表に示す。

第 1 表

サンプル	S	Pb	備考
$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{CO}_3$ + 10 wt% SrCO_3	wt% 4.7	wt% 1.9	本発明
$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{CO}_3$	1.7	1.5	比較例

第 1 表から理解されるごとく、アルカリ土類炭酸塩を含むものでは S, Pb の捕捉効果が大きいことがわかる。

なお、本発明は、次のごとき変形が可能である。

(1)触媒活性を有したペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物としては、化学式 $\text{La}_{1-x} \text{Sr}_x \text{MO}_3$ (但し、x は 0.1 ないし 0.5 であり、M は Co, Ni, Mn より選ばれた少なくとも一種である) で表わされるものが用いられる。

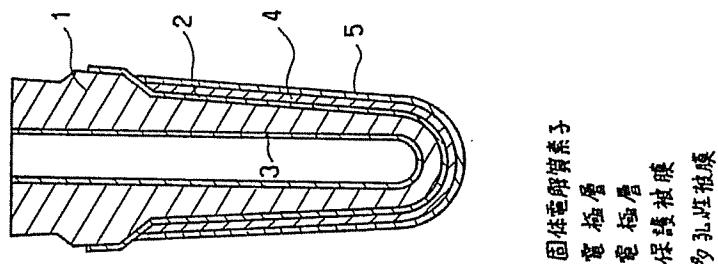
(2)アルカリ土類金属炭酸塩としては、 SrCO_3 の他に BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , BeCO_3 でもよい。

(3)固体電解質素子は一端が開口し他端が閉じたコップ形状に限らず、円板形状等でもよい。

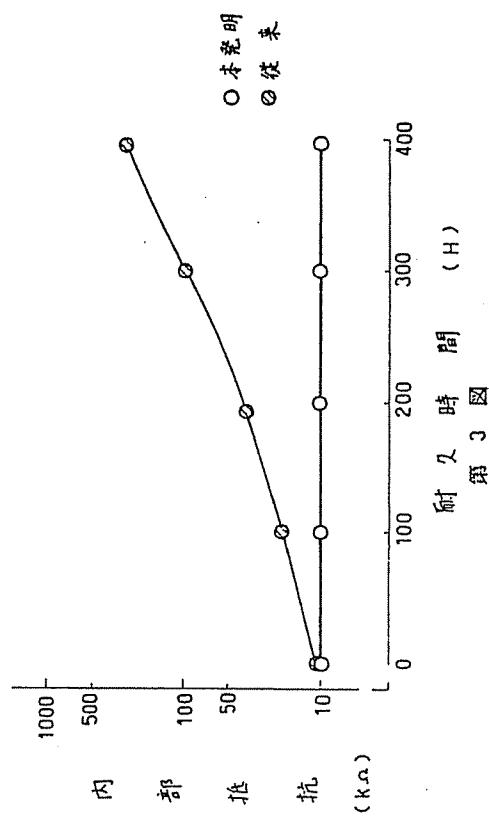
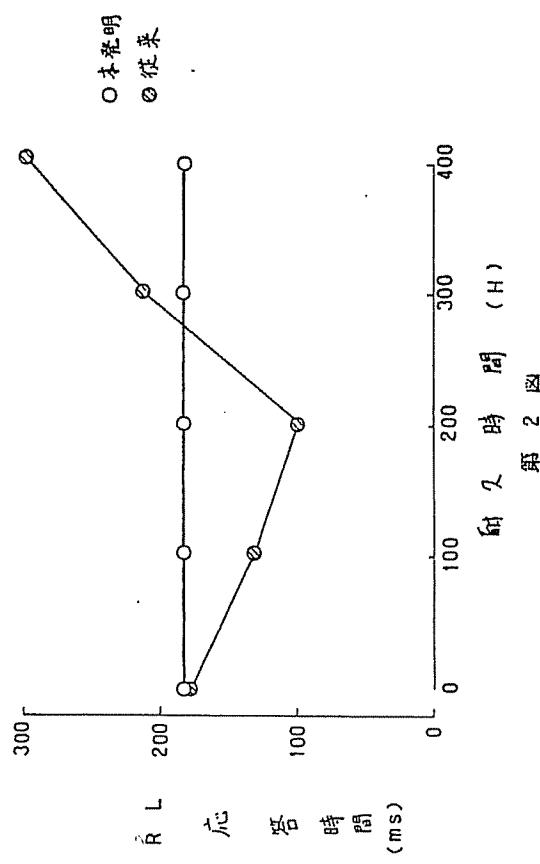
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例を示す断面図、第 2 図および第 3 図は本発明の効果の説明に供する特性図である。

1 … 固体電解質素子、2, 3 … 電極層、4 … 保護被膜、5 … 多孔性被膜。



第 1 図



第1頁の続き

⑦発明者 長谷川 英雄 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑦発明者 木村 希夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

手続補正書

昭和61年 7月22日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和61年 7月14日付提出の特許願



2 発明の名称

61-165131

酸素濃度検出器

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(426)日本電装株式会社

代表者 戸田憲吾
(ほか1名)

4 代理人

〒448 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

日本電装株式会社内

(7477)弁理士岡部 隆

(TEL<0566>22-3311)

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

明細書を次のとおり訂正する。

- (1)特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2)第4頁第5行ないし第6行の「とを包含して構成した」を「を含む」に訂正する。
- (3)第4頁第15行ないし第16行の「一酸化水素」を「一酸化炭素」に訂正する。
- (4)第6頁第4行の「発明の」を「本発明において」に訂正する。
- (5)第6頁第10行ないし第11行の「例えは」を「例えば」に訂正する。
- (6)第7頁第4行の「30μ」を「30μm」に訂正する。

(7)第7頁第6行の「…被膜とする。」の後に次の文を追加する。

「なお、アルカリ土類金属炭酸塗は0.1ないし20wt%、好ましくは1.0~10wt%含まれるのが好ましい。0.1wt%以下ではSのトラップ効果が低下し、20wt%以上になるとペロブスカイト型金属酸化物の触媒活性が低下する。」

61-7700

(8) 第7頁第9行の「r.p.m.」を「r.p.m.」に訂正する。

(9) 第7頁第13行の「r.p.m.」を「r.p.m.」に訂正する。

(10) 第7頁第20行の「応答性低下」を「応答性向上」に訂正する。

(11) 第8頁第1行の「排気ガス中のHC」を「排気ガス中のPb、HC」に訂正する。

(12) 第9頁第7行の「r.p.m.」を「r.p.m.」に訂正する。

(13) 第10頁第4行の「La_{1-x}Sr_xMO₃」を「La_{1-x}SrMO₃」に訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素イオン伝導性金属酸化物より成る固体電解質素子と、該素子の一方の側の酸素標準ガスと接触する表面に設けた多孔性電極層と、前記素子の他方の側の燃焼排気ガスと接触する表面に設けた多孔性電極層と、該排気ガス側の電極層の表面に形成され、触媒活性を有したペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物およびアルカリ土類炭酸塩を含む多孔性被膜を包含したことを特徴とする酸素濃度検出器。

(2) 前記ペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物は、化学式が La_{1-x}Sr_xMO₃ であり、式中の x は 0.1 ないし 0.5 であって、M は、Co, Ni, Mn より選ばれた少なくとも一種であり、前記アルカリ土類炭酸塩は SrCO₃ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸素濃度検出器。

(3) 前記ペロブスカイト型結晶構造の金属酸化物は化学式 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}O₃ であり、前記 SrCO₃ は La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}O₃ に対し 0

1～2.0 wt % 添加されていることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の酸素濃度検出器。